

JP2839905B2

1998-12-24

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

第2839905号

(45)【発行日】

平成10年(1998)12月24日

(43)【公開日】

平成3年(1991)3月18日

Filing

(24)【登録日】

平成10年(1998)10月16日

(21)【出願番号】

特願平1-198818

(22)【出願日】

平成1年(1989)7月31日

【審査請求日】

平成8年(1996)4月25日

Public Availability

(45)【発行日】

平成10年(1998)12月24日

(43)【公開日】

平成3年(1991)3月18日

Technical

(54)【発明の名称】

写真印画紙用支持体

(51)【国際特許分類第6版】

G03C 1/79

【FI】

G03C 1/79

【請求項の数】

2

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

28 th 39905 numbers

(45) [Issue Date]

1998 (1998) December 24 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) March 18 days

(24) [Registration Date]

1998 (1998) October 16 days

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 1 - 198818

(22) [Application Date]

1989 (1989) July 31 days

{Request for Examination day}

1996 (1996) April 25 days

(45) [Issue Date]

1998 (1998) December 24 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) March 18 days

(54) [Title of Invention]

CARRIER FOR PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03C 1/79

[FI]

G03C 1/79

[Number of Claims]

2

JP2839905B2

1998-12-24

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

4

4

(56)【参考文献】

(56) [Cited Reference(s)]

【文献】

[Literature]

特開 昭62-25752(JP, A)

Japan Unexamined Patent Publication Sho 62 - 25752 (JP,A)

【文献】

[Literature]

特開 昭61-180244(JP, A)

Japan Unexamined Patent Publication Sho 61 - 180244
(JP,A)

【文献】

[Literature]

実開 昭50-100922(JP, U)

Japan Unexamined Utility Model Publication Sho 50 -
100922 (JP,U)

【文献】

[Literature]

実開 昭62-33047(JP, U)

Japan Unexamined Utility Model Publication Sho 62 - 33047
(JP,U)

(58)【調査した分野】

(58) [Field of Search]

(Int. Cl. 6, DB名)G03C 1/79

(International Class 6,DB name) G03C 1/79

(65)【公開番号】

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

特開平3-62028

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 62028

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

(73) [Patent Rights Holder]

【識別番号】

[Identification Number]

999999999

999999999

【氏名又は名称】

[Name]

三菱製紙株式会社

MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. (DB 69-054-4192)

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

野田 徹

Noda Tetsu

【住所又は居所】

[Address]

東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙
株式会社中央研究所内

Inside of Tokyo Prefecture Katsushika-ku east gold town 1 - 4
- 1 Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192) Central
Research Laboratory

【審査官】

[Examiner]

阿久津 弘

Akutsu Hiroshi

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

木材パルプを主成分とする原紙の一方の面に防水性樹脂層を有し、その反対の写真画像が形成される側の面に、発泡ポリオレフィン樹脂層を有する事を特徴とする写真印画紙用支持体。

【請求項 2】

原紙と発泡ポリオレフィン樹脂層との間にアンカーコート層または接着剤層を有するものである請求項 1 記載の写真印画紙用支持体。

Specification

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野) 本発明は、基質たる紙(以下原紙と呼称する)の両面に防水性樹脂を有する防水型写真印画紙用支持体に関するものであり、詳しくはパール光沢を有する防水型写真印画紙用支持体に関するものである。

(従来技術)

写真用支持体として、基体の少なくとも一方の面が少なくとも二酸化チタン顔料とポリオレフィン樹脂とから成る樹脂組成物で被覆されたものはよく知られている。

例えば、米国特許第 3,501,298 号に、原紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された防水型写真用支持体についての技術が開示されている。

又、迅速写真現像処理が適用されて以来、写真印画紙用原紙の両面がポリエチレン系樹脂で被覆された防水型写真用支持体が、写真印画紙用として主に実用されており、その一方の画像形成側の樹脂層中には画像の鮮鋭度を付与するために、通常二酸化チタン顔料が、樹脂層に対して 8 重量%~20 重量%含有されている。

上記のような防水型写真印画紙用支持体は通常の用途においては特に問題はない。

しかしながら、最近写真プリントとして多様性が求められるにつれ、画像が豪華にまたは華やかに見える写真プリント用としては、従来の防水型

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

It possesses water repellancy resin layer in one surface of stock which designates wood pulp as main component, on surface side where the opposite photograph image is formed, carrier. for photographic printing paper which designates that it possesses foamed poly olefin resin layer as feature

[Claim 2]

carrier. for photographic printing paper which is stated in Claim 1 which is something which possesses anchor coating or adhesive layer between stock and foamed poly olefin resin layer

[Description of the Invention]

As for (Industrial Area of Application) this invention, being something regarding carrier for waterproofing type photographic printing paper which possesses water repellancy resin in both surfaces of substrate barrel paper (Below stock you name.), as for details it is something regarding carrier for waterproofing type photographic printing paper which possesses pearl gloss.

[Prior Art]

As photography support, those which sheath are done are well known with the resin composition where aspect of at least one of substrate at least consists of titanium dioxide pigment and polyolefin resin.

In for example U.S. Patent 3,501,298 number, both surfaces of stock being polyolefin resin, technology concerning waterproofing type photography support which sheath is done is disclosed.

Since also, quick photograph development being applied, both surfaces of stock for photographic printing paper being polyethylene resin, waterproofing type photography support which sheath is done, is utilized mainly as one for photographic printing paper, in order to grant the sharpness of image, usually titanium dioxide pigment, 8 weight%~20 weight% is contained in the resin layer on other hand of image formation side vis-a-vis resin layer.

As description above as for carrier for waterproofing type photographic printing paper regarding conventional application there is not a especially problem.

But, it can seek diversity, as photographic print recently as, carrier for conventional waterproofing type photographic printing paper was insufficient image luxuriously or as one for

写真印画紙用支持体は不十分であった。

このよう目的のための写真印画紙用支持体としては、特開昭 61-25946 号に、樹脂層中に真珠光沢顔料を含む、真珠光沢を示す写真印画紙用支持体が提案されているが、輝き感という点では不十分なものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

従って、本発明の目的は、パール光沢で、輝き感に優れた防水型写真印画紙用支持体を提供することである。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明の目的は、原紙の一方の面に防水性樹脂層を有し、その反対の写真画像が形成される側の面に、発泡ポリオレフィン樹脂層を有する事の特徴とする写真印画紙用支持体により達成された。

本発明における写真印画紙用支持体の発泡ポリオレフィン樹脂層を原紙上に設ける方法としては、予め発泡ポリオレフィン樹脂フィルムを製造した後、該フィルムを原紙上にラミネートないしは貼合わせてもよいし、未発泡あるいは不完全な発泡のポリオレフィン樹脂フィルムを製造後、該フィルムを原紙上にラミネートないしは貼合わせてから発泡せしめて発泡ポリオレフィン樹脂層を形成せしめてもよい。

また、未発泡あるいは不完全な発泡のポリオレフィン樹脂層を接着性を改良するアンカーコート層を設けた原紙上に溶融押し出しコーティング後、発泡せしめて発泡ポリオレフィン樹脂層を形成せしめてもよい。

また、ポリオレフィン樹脂層を発泡させるには、該樹脂層に発泡剤を含有せしめるのが有利である。

即ち、発泡剤を含有せしめたポリオレフィン樹脂組成物を適当な温度条件下で発泡させながらポリオレフィン樹脂フィルムないしは樹脂層を成型しても良いし、また、発泡剤を含有せしめたポリオレフィン樹脂組成物を制御された温度条件下で未発泡または不完全な発泡状態のポリオレフィン樹脂フィルムないしは樹脂層を成型した後、適当な温度条件下で発泡させるのが好ましい。

本発明の実施に用いられるポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリオレフィン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテンなどのホモポリマー、エ

photographic print which is visible cheerfully.

This way carrier for photographic printing paper which includes pearl gloss pigment in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-25946 number, in resin layer as carrier for photographic printing paper for objective, shows pearl gloss is proposed, but in point, brightness impression insufficient ones.

(Problem That Invention Seeks to Solve)

Therefore, objective of this invention with pearl gloss, is to offer the carrier for waterproofing type photographic printing paper which is superior in brightness impression.

(Means to Solve the Problems and action)

objective of this invention had water repellancy resin layer in one surface of the stock, was achieved to surface side where opposite photograph image is formed, by carrier for photographic printing paper which designates that it possesses foamed poly olefin resin layer as feature.

After beforehand producing foamed poly olefin resin film as method which provides foamed poly olefin resin layer of carrier for photographic printing paper in the this invention on stock, laminating or it is possible to paste together the said film on stock and, polyolefin resin film of unfoamed or incomplete foaming after producing. After laminating or pasting together said film on stock, foaming, it is possible to form foamed poly olefin resin layer.

In addition, polyolefin resin layer of unfoamed or incomplete foaming after melt extrusion coating, foaming on stock which provides anchor coating which improves adhesiveness it is possible to form foamed poly olefin resin layer.

In addition, polyolefin resin layer it foams, it is profitable to contain blowing agent in said resin layer.

Namely, while polyolefin resin composition which contains blowing agent foaming under the suitable temperature condition polyolefin resin film or molding it is good doing resin layer and, in addition, polyolefin resin film of unfoamed or incomplete foam state or molding after doing resin layer, it is desirable under temperature condition which polyolefin resin composition which contains blowing agent is controlled to foam under suitable temperature condition.

With copolymer and these blend where low density polyolefin, medium density polyethylene, high density polyethylene, linear low density polyethylene or other polyethylene, polypropylene, polybutylene, poly pentene or other homopolymer, ethylene-propylene copolymer,

チレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、カルボキシ変性ポリエチレンなどの α -オレフィンの2つ以上から成る共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、メルトフローレート(以下 MFR と略す)、分子量、分子量分布のものを使用できる。

特に、MFRとしては、2g/10分~100g/分の範囲、特に8g/10分~50g/10分の範囲が好ましい。

また、ポリオレフィン樹脂層を発泡させるに、樹脂層に含有せしめられる発泡剤としては、有機酸、例えばクエン酸、安息香酸、酒石酸、フタル酸などと炭酸塩、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを主成分とする発泡剤、例えば大日精化(株)製ダイブローなど、アゾジカルボンアミド化合物を主成分とする発泡剤、例えば大日精化(株)製の発泡剤組成物、A-240、A-250、A-2451、A-2452 などがある。

また、発泡剤をポリオレフィン樹脂層中に含有せしめる方法としては、予め発泡剤をポリオレフィン樹脂中に一定濃度に含有させた所謂マスターバッチを作成し、それらを希釈樹脂で所望の割合に希釈混合した樹脂組成物を使用するか、或いは発泡剤をポリオレフィン樹脂中に最初から所望の組成比だけ含有させた所謂コンパウンドを作成するのが通常である。

これらマスターバッチ、コンパウンドを作成するには通常、バンバリーミキサー、ニーダー、混練用押出機、二本ロール混り機、三本ロール練り機等が用いられるが、バンバリーミキサー及び混練用押出機が有利に用いられる。

又、これら各種混練機を二種以上組合わせて使用してもよい。

本発明における写真印画紙用支持体のポリオレフィン樹脂層中に含有せしめられる発泡剤の含有量としては、ポリオレフィン樹脂組成物に対して0.05重量%~10重量%の範囲であり、好ましくは0.1重量%~3重量%の範囲である。

発泡剤を含有するポリオレフィン樹脂フィルムないしは樹脂層を発泡せしめる樹脂組成物の加工温度としては、180 deg C~300 deg Cの範囲であり、特に190 deg C~230 deg Cの範囲が好ましいが、本発明における写真用支持体の製造方式により適切に選択される。

発泡率としては、ポリオレフィン樹脂比重として、顔料等の添加剤を除いて計算して

ethylene-butylene copolymer、carboxy-modified polyethylene or other α -olefin consists of 2 or more, various density、melt flow rate — (Below MFR you abbreviate.), those of molecular weight、molecular weight distribution can be used as polyolefin resin which is used for execution of this invention.

Especially, range of 2 g/10 min~100 g/minute and range of especially 8 g/10 min~50 g/10 min are desirable as MFR.

In addition, polyolefin resin layer it foams, there is organic acid, for example citric acid, benzoic acid, tartaric acid, phthalic acid etc and blowing agent, for example Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. which designates carbonate, for example sodium hydrogen carbonate, sodium carbonate, calcium carbonate, magnesium carbonate etc as main component (DB 69-053-6008) make, blowing agent, for example Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. which such as die blowing designates azo dicarboxyl amide chemical compound as main component (DB 69-053-6008) make a blowing agent composition, A-240, A-250, A-2451, A-2452 etc as blowing agent which is contained in resin layer.

In addition, generally known master batch which in polyolefin resin contains the blowing agent beforehand in constant concentration as method which contains blowing agent in polyolefin resin layer, is drawn up, those resin composition which it dilutes mixes to desired ratio with dilute resin is used, or or blowing agent from first just desired composition ratio it is usual in polyolefin resin to draw up generally known compound which is contained.

These master batch, compound are drawn up, usually, it can use extruder, dual roll blending machine and triple roll kneading machine etc for Banbury mixer, kneader, kneading, but it can use Banbury mixer and extruder for kneading profitably.

2 kinds or more combining these various kneader of also, it is possible to use.

As content of blowing agent which is contained in polyolefin resin layer of carrier for photographic printing paper in this invention, in range of 0.05 weight%~10 weight%, it is a range of preferably 0.1 weight%~3 wt% vis-a-vis polyolefin resin composition.

polyolefin resin film which contains blowing agent or in range of 180 deg C~300 deg C, range of especially 190 deg C~230 deg C is desirable resin layer as processing temperature of the resin composition which foams, but it is selected appropriately by production system of photography support in this invention.

As foaming ratio, calculating as polyolefin resin density, excluding pigment or other additive, range of 0.3 g/cm³~0.7

0.3g/cm³~0.7g/cm³の範囲が好ましい。

また、発泡ポリオレフィン樹脂フィルムを製造する際に、一軸延伸、二軸延伸を行ってもよく、その延伸比率は任意に選択出来る。

また、発泡ポリオレフィン樹脂層の厚みとしては、15 μ m~150 μ mの範囲が好ましい。

本発明における写真印画紙用支持体の発泡ポリオレフィン樹脂層中には、各種の添加剤を含ませしめてもよい。

白顔料として色、ルチル型またはアナターゼ型の二酸化チタン、酸化亜鉛、タルクなど、離型剤として、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、ポリオルガノシロキサンなどの有機シリコン化合物など、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート)]メタン、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチル-フェノール)などのヒンダードフェノール化合物など、着色顔料として、コバルトブルー、群青、コバルトバイオレット、キナクリッドバイオレットなど、蛍光剤として、ビス(ベンゾオキサゾリル)ナフタレン系蛍光剤、ビス(ベンゾオキサゾリル)スチルベン系蛍光剤などの各種の添加剤を含有せしめることができる。

原紙は、針葉樹パルプ、本発明の実施に用いられる広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。

又、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、表面の平滑性のよい原紙が好ましくは、その坪量は 50g/m²~250g/m²が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種のサイズ剤、高分子化合物、添加剤を含有せしめることができる。

サイズ剤として、塩化アルミニウム等の水溶性アルミニウム塩との併用での脂肪酸金属塩あるいは及び脂肪酸、アルキルケテンダイカー、エポキシ化脂肪酸アミド、有機フルオロ化合物など、湿潤紙力増強剤として、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン樹脂など、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤として、カチオン化澱粉、カチオン性ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアクリルアミド、アニオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、植物性ガラクトマンナンなど、填料として、二酸化チタン、クレーム、カオリン、炭酸カルシウムなど、pH 調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、その他着色

g/cm³ is desirable.

In addition, when producing foamed poly olefin resin film, it is possible to do uniaxial drawing, biaxial drawing, draw ratio in option can select.

In addition, range of 15 μ m~150 μ m is desirable as thickness of foamed poly olefin resin layer.

It is possible to contain various additive in foamed poly olefin resin layer of carrier for photographic printing paper in this invention.

As white pigment color, as mold release such as rutile form or titanium dioxide, zinc oxide, talc of anatase, as antioxidant such as stearamide, arachidic acid amide or other fatty acid amide, zinc stearate, magnesium stearate or other aliphatic acid metal salt, polyorganosiloxane or other organic silicone compound bis (benzo oxazolyl) naphthalene fluorescent agent, bis (benzo oxazolyl) stilbene fluorescent agent or other various additive are contained is possible, as coloring pigment such as tetrakis {methylene (3 and 5 -di-t-butyl-4-hydroxy-hydro cinnamate)} methane, 4,4'-thio-bis (3 -methyl 6-t-butyl -phenol) or other hindered phenol compound, as fluorescent agent such as cobalt blue, ultramarine blue, cobalt violet and Cinchona Castanea crenata Sieb. et Zucc. D violet.

As for stock, it can use natural pulp paper which designates wood pulp of broadleaf tree pulp, coniferous tree broadleaf tree mixed pulp which is used for execution of coniferous tree pulp, this invention as main component profitably.

In regard to thickness of also, stock there is not especially restriction. stock where smoothness of surface is good as for weight of the preferably, 50 g/m²~250g/m² is desirable.

In stock which is used for execution of this invention, various size agent, polymeric compound, additive are contained is possible at time of pulp stock slurry preparation.

As size agent, with combined use with aluminum chloride or other water soluble aluminum salt, in addition coloring pigment, coloring dye, fluorescent agent etc such as caustic soda, sodium carbonate is contained is possible, as wet paper strengthener such as aliphatic acid metal salt or / and aliphatic acid, alkyl ketene die car, epoxidized aliphatic acid amide and organofluorine compound, as cation, anionic or amphoteric paper strong agent such as polyamine polyamide epichlorohydrin resin, as loading material such as cationized starch, cationic polyvinyl alcohol, cation polyacrylamide, anionic poly acrylamide, amphoteric polyacrylamide, vegetable galactomannan, as pH adjustment medicine such as titanium dioxide, clay,

顔料、着色染料、蛍光剤などを含有せしめることができる。

また、原紙中には水溶性ポリマー、帯電防止剤、添加剤をスプレーあるいはタブサイズプレスによって含有せしめることができる。

水溶性ポリマーとして、澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマーなど、帯電防止剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムなどの水溶性金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属化合物、ポリスチレンスルホン酸ソーダ等の有機帯電防止剤など、顔料として、クレー、カオリン、二酸化チタン、炭酸カルシウムなど、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、その他着色顔料、着色染料、蛍光剤などの添加剤を適宜組み合わせで含有せしめることができる。

また、原紙と発泡ポリオレフィン樹脂層の間に、原紙と樹脂層を強力に接着させるために、アンカーコート層や接着剤層を設けることができる。

アンカーコート剤としては、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、有機チタニウムエステル化合物、エチレン-アクリル酸共重合体など、接着剤としては、酢ビ系エマルジョン、ワックス系ホットメルト、ポリウレタン系化合物などを主成分とするものをあげることが出来る。

更に、原紙と発泡ポリオレフィン樹脂フィルムを溶融ポリエチレン樹脂を接着剤として貼り合わせてもよい。

また、原紙上をコロナ放電処理してアンカーコート層、接着剤層、ポリオレフィン樹脂層の原紙との接着性を促進するのが好ましい。

本発明における写真印画紙用支持体の発泡ポリオレフィン樹脂層の反対側の原紙面には防水性樹脂層を有している。

それらの防水性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、線状ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド例えばナイロン、セルロースエステル、ポリアクリロニトリルなどのホモポリマーまたは共重合体例えば、エチレン-ビニルアセート共重合体およびそれらの混合物等の基紙上に樹脂フィルムの被覆が可能な樹脂であれば何でも良いが、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートの熱可塑性樹脂が好ましく、中でもポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン系樹脂が押出しコーティング性および原紙との接着の良さ、原価などの点から有利であ

kaolin, calcium carbonate .

In addition, in stock water soluble polymer, antistatic agent, additive is contained is possible with spray or tab size press .

As water soluble polymer, as antistatic agent such as starch-based polymer, polyvinyl alcohol type polymer, gelatin type polymer, as pigment such as sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride, barium chloride or other water soluble metal salt, colloidal silica or other colloidal metal compound, sodium polystyrene sulfonate or other organic antistatic agent, as pH adjustment medicine such as clay, kaolin, titanium dioxide, calcium carbonate, as needed combining, in addition coloring pigment, coloring dye, fluorescent agent or other additive such as hydrochloric acid, phosphoric acid, citric acid, caustic soda, sodium carbonate, it contains it is possible .

In addition, between stock and foamed poly olefin resin layer, in order to glue stock and resin layer to strength, anchor coating and adhesive layer are provided, it is possible .

As anchor coating agent, those which designate vinyl acetate emulsion, wax hot melt, polyurethane type compound etc as the main component, as adhesive such as epoxy resin, alkyd resin, organic titanium ester compound, ethylene-acrylic acid copolymer, are increased, it is possible .

Furthermore, stock and foamed poly olefin resin film it is possible to paste together molten polyethylene resin as adhesive.

In addition, corona treatment doing on stock, it is desirable to promote adhesiveness of stock of anchor coating, adhesive layer, polyolefin resin layer.

It has possessed water repellancy resin layer in original paper surface of opposite side of the foamed poly olefin resin layer of carrier for photographic printing paper in this invention.

As those water repellancy resin, if it is a resin where sheath of resin film is possible on polyolefin, polystyrene, polyvinyl chloride, polyacrylate ester, linear polyester for example polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyamide for example nylon, cellulose ester, polyacrylonitrile or other homopolymer or copolymer for example ethylene-vinyl acetate copolymer and mixture of those or other group paper, it is good anything, but thermoplastic resin of polyolefin, polystyrene, polyethylene terephthalate, polycarbonate is desirable, even among them the polyolefin resin, especially polyethylene resin good quality of glueing with extrusion coating behavior and the stock, profitable from cost or other point.

る。

防水性樹脂層の表面は通常無光沢面であり、樹脂層を被覆する前に、原紙面はコロナ放電処理するのが好ましい。

また、防水性樹脂層の厚味としては、 $15\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

本発明における写真印画紙用支持体には帯電防止、カール防止等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。

また、バックコート層には、コロイド状シリカ、コロイド状合成ヘクトライト、塩化ナトリウムなどの無機帯電防止剤、ポリスチレンスルホ酸塩などの有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明における写真印画紙用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用等各種の用途に用いることができる。

例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃素化銀、塩沃素化銀乳剤層を設けることができる。

ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀カラー写真構成層を設けることができる。

それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。

また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。

例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤としては、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアゾロピリミジン化合物、メルカプト-複素環化合物など、硬膜剤としてホルマリン、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩など、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノン化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調節剤、カブラセ剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物など適宜組み合

As for surface of water repellancy resin layer before usually with nonglossy surface, sheath doing resin layer, original paper surface corona treatment doing is desirable.

In addition, range of $15\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ is desirable as thickness of water repellancy resin layer.

Because of antistatic, curl prevention or other, various back coat layer coating is possible to carrier for photographic printing paper in this invention.

In addition, as needed combining colloidal silica, colloidal synthetic hectorite, sodium chloride or other inorganic antistatic agent, polystyrene sulfo acid salt or other organic antistatic agent, hydrophilic binder, latex, curing agent, pigment, boundary surfactant etc, contains is possible to back coat layer.

Various photograph-constituting layers being done coating, for color photographic printing paper, for black-and-white photographic printing paper and for photocomposition printing paper, for copy printing paper and one for reversal photographic material etc you can use carrier for photographic printing paper in this invention, for various application.

for example silver chloride, silver bromide, silver bromochloride, iodine conversion silver, salt iodine conversion silver emulsion layer is provided, it is possible.

Containing color coupler in silver halide photographic emulsion layer, it provides multilayer silver halide color photograph-constituting layers, it is possible.

As binder of those photograph-constituting layers, sulfuric acid esterification combination thing or other hydrophilic polymer substance of polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polysaccharide can be used for other than conventional gelatin.

In addition, contains various additive is possible to the above-mentioned photograph-constituting layers.

As for example sensitizing dye, as chemical sensitizer such as cyanine dye, merocyanine dye, as antifoggant or stabilizer such as water solubility gold compound, sulfur compound, as film hardener such as hydroxy-triazolo pyrimidine compound, mercapto-heterocyclic compound, as coating aid such as formalin, vinyl sulfonation combination ones and aziridine compound, as soiling prevention medicine such as benzenesulfonic acid salt, sulfosuccinic acid ester salt, such as dialkyl hydroquinone compound, in addition fluorescent whitener, sharpness improvement dye, antistatic agent, pH adjustment medicine, turnip and others agent, furthermore formation & water solubility iridium, water soluble rhodium compound etc of silver halide as needed

わせて含有せしめることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真材料は、その写真材料に合わせて「写真観光材料と取扱法」(共立出版、宮本五郎著、写真技術講座 2)に記載されているような露光、現像、停止、定着、漂白、安定などのような処理が行われるが、特に発色現像後一浴漂白定着処理を行う多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、CD-III、CD-IV(以上の 2 種の化合物はコダック社商品名)、ドロキシクロム(メイアンドペーカー社商品名)などいかなる主薬のカラー現像薬でも処理することができる。

かかる主薬を含む現像液にベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの現像促進剤を含有させてもよい。

また、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。

また、有用な一浴漂白定着液アミノポリカルボン酸の金属塩(例えば、エチレンジアミン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸などの第 2 鉄錯塩など)溶液であり、定着剤としては、チオ硫酸ソーダ、チオ硫酸アンモニウムなどが有用である。

かかる一浴漂白定着液には種々の添加剤を含有させることができる。

例えば、脱銀促進剤、汚染防止剤、pH 調節剤ないしは pH 緩衝剤、硬膜剤(例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなど)、界面活性剤などの種々の化合物を組み合わせる含有させることができる。

また、かかる一浴漂白定着液は種々の pH で使用され得るが有用な pH 領域は pH6.0~8.0 である。

[実施例]

次に本発明を更に具体的に説明するために、実施例を述べる。

実施例 1

広葉樹漂白クラフトルブ:針葉樹漂白サルファイトパルプ=1:1(重量比)から成り、パルプ 100 重量部当り、カオチン化澱粉 3 重量部、アニオン性ポリアクリルアミド 0.3 重量部、アルキルケテンダー乳化物(ケテンダイマー一分として)0.4 重量部、ポリアミノポリアミドエピクロロヒドリン樹脂 0.4 重量部、更に適量のポリビニルアルコール、蛍光剤、青色染料、赤色染料を含有する坪量

combining when dispersing, it contains it is possible .

As for silver halide photographic material which relates to this invention, adjusting to photographic material, exposure, development, stop, fixation and bleaching, stability or other kind of treatment which are stated in "photograph sight-seeing material and handling method" (Kyoritsu Publishing, Miyamoto Goro work, photograph technology chaired laboratory 2) are done, but the CD-III, CD-IV (As for compound of 2 kinds above Kodak corporation tradename), it can treat multilayer silver halide color photographic material which treats after especially color development monobath bleaching and fixing, with color developer of what main agent such as ドロキシ cyclo ム (メ イ ア ン ド ペ ー カ ー c o r p o r a t i o n tradename).

It is possible to developer which includes this main agent to contain the benzyl alcohol, thallium salt, phenidone or other development promotor.

In addition, it is possible also to treat with developer which doesn't include benzyl alcohol substantially.

In addition, with metal salt (for example ethylenediamine tetraacetic acid, propylene diamine tetraacetic acid or other ferric complex salt etc) solution of useful monobath bleach-fixing solution amino polycarboxylic acid, sodium thiosulfate, ammonium thiosulfate etc is useful as fixing agent.

various additive can be contained in this monobath bleach-fixing solution .

for example desilvering promoter, soiling prevention medicine and pH adjustment medicine or it can contain pH buffer, film hardener (for example magnesium sulfate, aluminum sulfate, potassium alum etc), combining boundary surfactant or other various compound.

In addition, this monobath bleach-fixing solution can be used with various pH, but useful pH domain is pH 6.0~8.0.

{ Working Example }

In order furthermore to explain this invention next concretely, Working Example is expressed.

Working Example 1

It consisted of broadleaf tree bleaching kraft ルブ:coniferous bleached sulfite pulp=1:1 (weight ratio), pulp per 100 parts by weight, Kao tin conversion starch 3 parts by weight, anionic poly acrylamide 0.3 parts by weight, alkyl ketene dammar emulsion (ketene dimer amount doing)0.4 parts by weight, poly amino polyamide epichlorohydrin resin 0.4 parts by weight, furthermore paper manufacture it did stock of the weight 130g/m² which contains polyvinyl alcohol,

130g/m²の原紙を抄造し線圧 90kg/cm でスーパーカレンダー処理後、その両面をコロナ放電処理して原紙を製造した。

次に、原紙の裏面に防水樹脂層として、高密度ポリエチレン(密度 0.960g/cm³、MFR7g/10 分)と低密度ポリエチレン(密度 0.920g/cm³、MFR5g/10 分)の 1:1 の混合物を樹脂温 330 deg C で 30 μm の厚さに溶融し押し出しコーティングした。

一方、二酸化チタン顔料:低密度ポリエチレン(密度 0.920g/cm³、MFR30g/10 分)=3:7(重量比)からなる二酸化チタンマスターバッチ 20 重量部と押出ラミネーショングレードのポリプロピレン(密度、0.90g/cm³、MFR27g/10 分)78 重量部から成るプレミックスを押出混練機を用いて調製した。

該プレミックス98 重量部と大日精化(株)製の発泡剤マスターバッチ〔商品名ダイブロー PE-M20(AL)NK〕2 重量部から成るポリオレフィン樹脂組成物を押出機の温度設定 150 deg C~220 deg C で T ダイより押出成型し、熱プレス処理をして 45 μm のパール状光沢のポリオレフィン樹脂フィルムを得た。

その後、前記した防水樹脂層を設けた原紙の該防水樹脂層とは反対側の原紙上に該フィルムをワックスを主成分とするホットメルト接着剤で貼り合わせて本発明における写真印画紙用支持体を得た。

次いで写真印画用支持体の発泡ポリオレフィン樹脂層面にコロナ放電処理して下引加工した後黄色発色カプラーを含む青感乳剤層、色混り防止剤を含む中間層、マゼンタ発色カプラーを含む緑感乳剤層、紫外線吸収剤を含む紫外線吸収層、シアン発色カプラーを含む赤感乳剤層及び保護層を設けてカラー印画紙を得た。

各色感乳剤層は硝酸銀で0.6g/m²に相当する塩臭化銀を含み、更にハロゲン化銀の生成、分散及び成膜に必要なゼラチンの他、適量のカブリ防止剤、増感色素、塗布助剤、硬膜剤、増粘剤及び適量のフィルター染料等を含む。

一方、従来のポリエチレン樹脂被覆紙を支持体とするカラー印画紙を比較用の試料として作成

fluorescent agent, blue dye, red dye of suitable amount and after supercalendering process, the corona treatment did both surfaces with line pressure 90 kg/cm and produced stock.

Next, in rear surface of stock high density polyethylene (density 0.960g/cm³, MFR 7 g/10 min) with it melted 1: the blend of 1 of low density polyethylene (density 0.920 g/cm³, MFR 5 g/10 min) in thickness of 30; μm with resin temperature 330 deg C as waterproof resin layer, extrusion coating did.

On one hand, titanium dioxide pigment: low density polyethylene (density 0.920 g/cm³, MFR 30 g/10 min) = 3: polypropylene of titanium dioxide master batch 20 parts by weight and extrusion laminate nation grade which consist of 7 (weight ratio) (density, 0.90 g/cm³, MFR 27 g/10 min) premix which consists of 78 parts by weight was manufactured making use of extrusion kneader.

said premix 98 parts by weight and Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. (DB 69-053-6008) make blowing agent master batch {tradename die blowing PE-M20 (AL) NK} polyolefin resin composition which consists of 2 parts by weight with temperature setting 150 deg C~220 deg C of extruder extrusion molding was done from the T-die, hot pressing was done and polyolefin resin film of pearly gloss of 45; μm was acquired.

After that, before said waterproof resin layer of stock which provides waterproof resin layer which was inscribed on stock of opposite side pasting together said film with hot melt adhesive which designates wax as main component, it acquired carrier for photographic printing paper in this invention.

Next corona treatment doing in foamed poly olefin resin layer surface of carrier for the photograph printed image, subbing after doing, ultraviolet light-absorbing layer which includes green sensitive emulsion layer, ultraviolet absorber which includes intermediate layer, magenta coloration coupler which includes blue sensitive emulsion layer, color mixture preventing agent which includes yellow coloration coupler, providing red sensitive emulsion layer and protective layer which include cyanide coloration coupler, it acquired color printing paper.

Each color impression emulsion layer including silver bromochloride which is suitable to 0.6 g/m² with silver nitrate, furthermore other than gelatin which is necessary for formation, dispersion and film formation of silver halide, includes antifoggant, sensitizing dye, coating aid, film hardener, thickener of suitable amount and filter dye etc of suitable amount.

On one hand, it drew up color printing paper which designates conventional polyethylene resin-coated paper as the carrier as

した。

得られたカラー写真印画紙にカラーネガフィルムより露光、焼付、カラー現像処理をしてカラープリントを得た。

その結果、比較用のカラープリントに比して、画像が豪華にまたは華やかに見え、特に人物像、結婚式、夜景などの写真にふさわしいプリントが得られた。

{実施例 2}

実施例 1 で作成した防水樹脂層を設けた原紙の該防水樹脂層とは反対側の原紙面をコロナ放電処理し、該コロナ放電処理面と市販の発泡ポリオレフィンフィルム(商品名、三井東圧化学株式会社製サニパール# 100)との間に溶融押出機の T ダイより溶融ポリエチレン樹脂を流延し、該ポリエチレン樹脂を接着剤として貼合わせ、写真印画紙用支持体を得た。

その後、実施例 1 と同様にして写真プリントを作成し、実施例 1 と同様の結果を得た。

{発明の効果}

本発明により、パール状光沢を有し、輝き感に優れた防水型写真印画紙用支持体が提供出来、それ故に豪華にまたは華やかに見える、該支持体を有する優れた写真プリントが提供出来る。

specimen for comparison.

In color photographic printing paper which it acquires exposing from color negative film, and bake, color development itacquired color print.

As a result, comparing to color print for comparison, image was visible or luxuriously, cheerfully especially person image, marriage system, tuft ね forced to night scene or other photograph and printing acquired.

{Working Example 2 }

corona treatment it did original paper surface of opposite side said waterproof resin layer of stock which provides waterproof resin layer which was drawn up with Working Example 1 between the said corona discharge-treated surface and commercial foamed poly olefin film (tradename, Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982) make Saniparl 100) casting did molten polyethylene resin from the T-die of melt extruder, it pasted together said polyethylene resin acquired carrier for photographic printing paper as adhesive.

After that, photographic print was drawn up to similar to Working Example 1, result which is similar to Working Example 1 was acquired.

{Effect of Invention }

With this invention , it possesses, pearly gloss and and photographic print which is superior be able to offer carrier for waterproofing type photographic printing paper which is superior in brightness impression, therefore or it is visible luxuriously cheerfully, it possesses said carrier it can offer.